

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

PCT/JP 03/08272

10/519294

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

30.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月 1日

出願番号  
Application Number: 特願2002-192749  
[ST. 10/C]: [JP2002-192749]

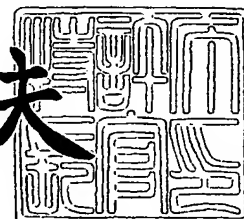
出願人  
Applicant(s): JFEエンジニアリング株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2003-3060984

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-00406

【提出日】 平成14年 7月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

    【氏名】 西 泰彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000004123

    【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100061273

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 佐々木 宗治

    【電話番号】 03(3580)1936

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085198

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小林 久夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105898

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石川 壽彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100060737

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 木村 三朗

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100070563

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大村 昇

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008626

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法において、

陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けることを特徴とするアーク放電によるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法において、

陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末と共に吹付けることを特徴とするアーク放電によるカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、密閉容器等を用いずに、大気圧下・大気雰囲気中にて多層あるいは単層のカーボンナノチューブを製造する方法に関し、特にアーク放電法によって製造される多層あるいは単層のカーボンナノチューブの合成比率（純度）の高い生成物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブ（CNT）は、2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより得られるもので、炭素原子が六角形に規則正しく並んだグラフェンシートが円筒形に丸まったものがカーボンナノチューブ（CNT）であり、グラフェンシートの筒が一重のものが単層カーボンナノチューブ（SWCNT）で、その直径は1～数nmである。また、グラフェンシートの筒が同心状に何重も重なっているものが多層カーボンナノチューブ（MWCNT）で、その直径は数nm～数十nmである。単層カーボンナノチューブは、従来は触媒金属を含有した

カーボン電極を用いるかもしくは触媒金属を陽極電極に埋め込んで、アーク放電することによって合成している。なお、ここでいう炭素材料とは、炭素を主成分とする非晶質または黒鉛質の導電性材料である（以下同じ）。

#### 【0003】

いずれにせよ、従来より2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブ（CNT）を合成する技術が種々提案されている。例えば特開平6-280116号公報（以下、第1従来例という）には、密閉容器内にヘリウムまたはアルゴンを満たし、密閉容器内の圧力を200Torr以上としてカーボン直流アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを製造する技術が示されている。

#### 【0004】

また、特開平6-157016号公報（以下、第2従来例という）には、密閉容器内を加熱するとともに、その温度を制御した中で炭素棒からなる放電電極間によりアーク放電を行うことによって、アスペクト比（長さ／直径比）のそろったカーボンナノチューブを製造する技術が示されている。

#### 【0005】

また、特開平7-216660号公報（以下、第3従来例という）には、不活性ガスで満たされた密閉容器内に水平方向に配置された対向する電極間でアーク放電を行うとともに、電極を相対的にかつ連続的または間欠的に回転又は往復移動させることによってカーボンナノチューブを製造する技術が示されている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、カーボンナノチューブは、アーク放電が行われている部分の陰極側のカーボン電極に堆積する炭素原子からなる物質内の一部に生成される。しかしながら、前記第1乃至第3従来例のカーボンナノチューブの製造方法によれば、生成物中にカーボンナノチューブ以外の黒鉛、非晶質カーボンなどが混在するのを避けられず、カーボンナノチューブそのものの割合は低いものであった。

#### 【0007】

すなわち、一般のアーク放電では、その陰極点は電子放出能の高い個所に選択

的に発生する。しかし陰極点がしばらく発生するとその個所の電子放出能が弱まるため、より電子放出能の高い別の個所に陰極点が移動する。このように一般のアーク放電では、陰極点が激しく不規則に移動しながらアーク放電が行われる。さらに、場合によっては、陰極点が陽極対向位置から大きくずれ、電源の負荷電圧容量を上回り、アークが消弧してしまうこともある。このように、陰極点が激しく不規則に移動するアーク放電では、陰極のある一点を見た場合、その温度および炭素蒸気密度などの化学的因子が時間的に大きく変動することになる。このため、ある期間はカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるが、別の期間ではカーボンナノチューブが合成されにくい条件となるか、カーボンナノチューブが分解されやすい条件となり、結果として不純物を多く含むカーボンナノチューブが陰極点発生位置全体に合成されることになる。ここで、カーボンナノチューブが分解とは、カーボンナノチューブの生成機構自体が未だ不明な点が多く、断定できないが、ある温度範囲では、炭素がカーボンナノチューブの構造でいるより、グラファイトやアモルファスカーボンの形でいる方が安定な場合、カーボンナノチューブがグラファイトやアモルファスカーボンに構造変化を起こす現象や、かなりの高温下では、生成したカーボンナノチューブを構成している炭素原子の一郡（クラスター）が放出されて、カーボンナノチューブが崩壊していく現象をいう。なお、カーボンナノチューブの生成過程自体も高温で行われるので、この生成過程においても前記のようなクラスター放出が起きているものと考えられるが、カーボンナノチューブの生成に最適な温度では、カーボンナノチューブの生成速度が崩壊速度（クラスター放出速度）を上回り、カーボンナノチューブが合成されるものと推察される。

#### 【0008】

したがって、従来は、アークの安定とカーボンナノチューブの合成割合を増加させるために、前記第1乃至第3従来例のようにアーク放電装置を密閉容器内に設け、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内の温度を適正に選定・制御する手法が取られていた。

#### 【0009】

しかしながら、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内温度の調整

のみでは、アークの陰極点を完全に固定することは難しく、依然として多くの不純物とカーボンナノチューブの混合体である陰極堆積物としてしか回収することができなかった。そのため、結果的にカーボンナノチューブの収率が低下するとともに、カーボンナノチューブの純度を高めるために複雑な精製作業を行わなければならない、カーボンナノチューブの製造コストを増加させる原因となっていた。さらに、装置が大型化し、設備費用がかさむとともに、アーク放電によるカーボンナノチューブの大量合成を難しいものとしていた。

#### 【0010】

本発明の技術的課題は、密閉容器等を用いることなく、大気圧下・大気雰囲気中にてアーク放電法により多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを生成できるようにすることにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係るカーボンナノチューブの製造方法は、下記の構成からなるものである。すなわち、2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法において、陽極電極に中空電極（Hollow electrode）を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けて例えばアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けることを特徴としている。

#### 【0012】

請求項1の発明のように、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスを含むガスと接している中空電極内部表面が安定した陽極点を形成せしめるものと考えられる。このため、アーク発生経路が拘束され、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することがで

きる。

### 【0013】

本発明の請求項2に係るカーボンナノチューブの製造方法は、下記の構成からなるものである。すなわち、2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法において、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けて例えばアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末と共に吹付けることを特徴としている。

### 【0014】

請求項2の発明のように、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末と共に吹付けると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成される。これにより、アーク発生経路が拘束されて、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止され。そしてこの固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができる。ここまでは前記請求項1の発明と同様である。しかし、請求項1の発明ではカーボン電極のみでのアーク放電となっているため、多層のカーボンナノチューブのみしか合成できないのに対し、請求項2の発明では中空電極の内部からアーク放電部に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと共に、触媒となる金属粉末を吹付けているため、金属粉末が核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。なお、金属粉末の粒子はできる限り細粒化することが好ましい。

### 【0015】

#### 【発明の実施の形態】

#### 実施形態1.

以下、本発明の第1の実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法について説明する。

## 【0016】

図4は大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーカ放電状況（一般放電）を模式的に示した図で、陽極1に棒状の炭素材料を、陰極2に平板状の炭素材料を用いている。図4のように大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では、アーカの発生する位置は大きく動き回り、陰極点の位置も陰極板（平板状炭素材料2）上で激しく不規則に移動する（図4では時間の異なる2つのアーカ3a, 3bを重ねて図示している）。4は陰極ジェットであり、陰極の炭素が蒸発し、一部の炭素原子が電離を起こしている部分である。このようなアーカの激しく不規則な移動は、大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では特に顕著であるが、低圧力下のヘリウムガスや水素ガス雰囲気中でも、同様な動きが観察される。

## 【0017】

図5は前記図4の一般放電によりアーカを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真であり、（a）は陰極点の中心部とその周辺部を示すSEM写真、（b）は陰極点中心部の拡大SEM写真、（c）は陰極点周辺部の拡大SEM写真である。これらのSEM写真から明らかに、陰極点の中心部はカーボンナノチューブが密集して生成されているのに対し、陰極点の周辺部においては、非晶質カーボン（アモルファスカーボン）の塊が堆積しているのみである。つまり、アーカの陰極点ではカーボンナノチューブが合成される条件が整っているのに対し、その周辺部は、カーボンナノチューブが合成されない条件となっていることが分かる。これらの結果から、陰極点が激しく不規則に移動する一般のアーカ放電形態では、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成される条件とカーボンナノチューブが合成されない条件が交互に繰り返されるために、非晶質カーボン等の不純物を多く含んだ陰極堆積物しか回収できないものと考えられる。

## 【0018】

そこで、図1のように炭素材料からなる陽極として軸心部に孔11aを有する中空電極11を用い、大気圧下、空気雰囲気中にて中空電極11内部の孔11aからアーカ3に向けて少量のアルゴンガスを送給したところ、アーカ3がガス流経路に沿って発生し、その陰極点も常にガス噴出口に対向する位置に発生するア

ーク形態となることが分かった。これは、アーク放電による高温下で、アルゴンガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなったためにアルゴンガス流経路に沿ってアークが発生するためであると考えられる。また、中空電極内面は不活性ガスと接しているため、陽極点が安定して形成しやすくなるためであると考えられる。この中空電極 11 による静止アーク放電で得られた陰極堆積物を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、その中心部である陰極点位置では、長時間アークにおいても高純度のカーボンナノチューブが合成されていることが判明した。中空電極 11 による静止アーク放電では、前述の図 4 で説明したような陰極ジェットは観察されず、陰極 2 から発生した炭素蒸気はアーク柱と重なる位置に噴出しているものと考えられ、アーク中での炭素原子の濃度を上昇させることによって、カーボンナノチューブの合成効率をも向上させているものと推察された。

#### 【0019】

なお、中空電極 11 内部の孔 11a から送給するガスは、純アルゴンもしくは 20% 程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いてもアーク形態に大きな変化は見られなかった。適正ガス流量は、中空電極 11 の孔 11a の断面積に影響され、孔 11a の断面積  $1\text{mm}^2$  当り 10~400 ml/分が適正であった。

#### 【0020】

##### 実施例

陽極電極として、外径 36mm、内径 10mm の中空電極を用い、大気圧下、大気雰囲気中にて中空電極内部の孔からアークに向けて 3% の水素を含むアルゴンガスを 10 リットル/分の流量送給しながら電流 500 A、電圧 35 V (アーク長約 5mm) にて 1 分間アーク放電を行った。

#### 【0021】

図 2 はこの中空電極による 1 分間の静止アーク放電で得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。この SEM 写真からも明らかに、陰極堆積物の中心部に高純度の多層カーボンナノチューブが合成されていることが分かる。この 1 分間の静止アーク放電により数 10mg の高純度の多層

カーボンナノチューブが得られた。

#### 【0022】

##### 実施形態 2.

図 3 は本発明の第 2 の実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法の説明図であり、図中、前述の第 1 実施形態の図 1 と同一部分には同一符号を付してある。

#### 【0023】

本実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法は、炭素材料からなる陽極として前述の第 1 実施形態の陽極と同様の軸心部に孔 11a を有する中空電極 11 を用いるとともに、触媒となる金属粉末 21 を収容した触媒混入容器 22 内と中空電極 11 の孔 11a とを接続し、大気圧下、空気雰囲気中にて、触媒混入容器 22 を介して中空電極 11 内部の孔 11a からアーク 3 に向けて少量のアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるとともに、このガス流に乗せて触媒金属粉末 21 を注入するようにしている点に特徴を有している。

#### 【0024】

なお、本実施形態において使用される金属粉末の種類は、触媒機能のあるものなら何でも良いが、具体的には Fe、Ni、Co 等の単体および混合体である。

#### 【0025】

本実施形態においても中空電極 11 内部の孔 11a からアーク 3 に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けているので、アーク放電による高温下で、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなる。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成されるため、ガス流経路に沿ってアークが発生する拘束されたアーク形態となる。さらに本実施形態では、ガス流に乗せて触媒金属粉末 21 を注入しているので、金属粉末が核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。

#### 【0026】

**【発明の効果】**

以上述べたように、本発明によれば、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるようにしたので、アーク発生経路を拘束できて、陰極点の移動を防止することができた。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することができた。

**【0027】**

また、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末と共に吹付けるようにしたので、アーク発生経路を拘束できて、陰極点の不規則な移動を防止することができるとともに、金属粉末が核となり、そこから単層のカーボンナノチューブを成長させることが可能となり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができた。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の第1の実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

**【図2】**

第1の実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法により得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

**【図3】**

本発明の第2の実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

**【図4】**

大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーク放電状況（一般放電）を模式的に示す図である。

**【図5】**

一般放電によりアークを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す  
走査型電子顕微鏡（S E M）写真である。

【符号の説明】

3 アーク

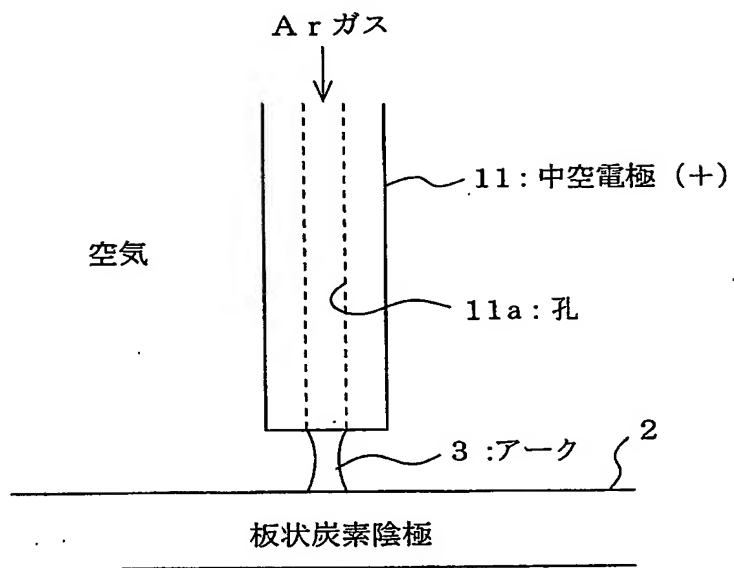
1 1 中空電極

1 1 a 孔（中空電極の内部）

2 1 触媒金属粉末

【書類名】 図面

【図1】

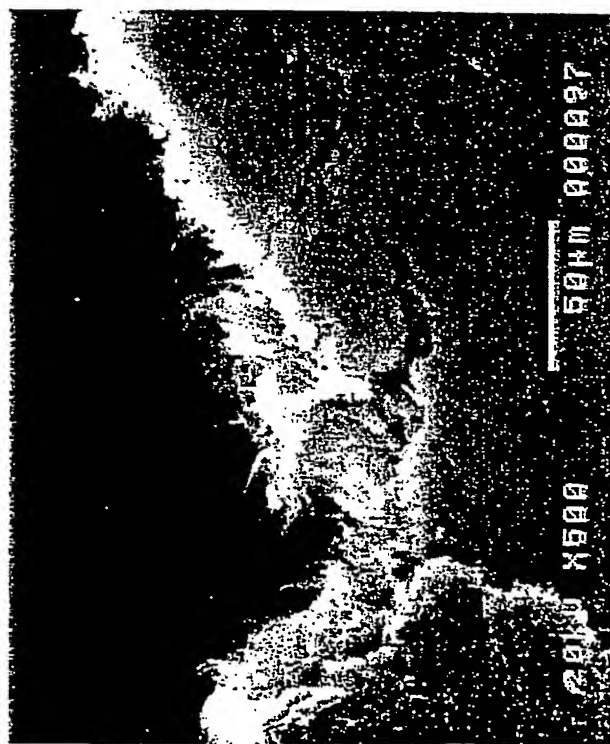


【図 2】

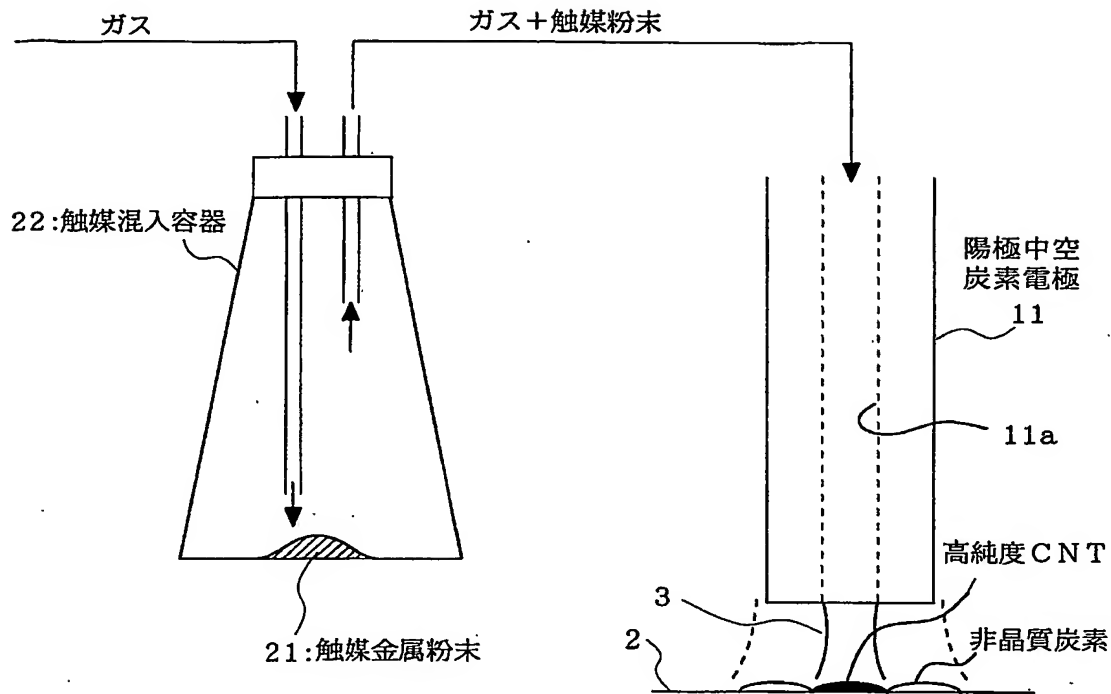
(b)



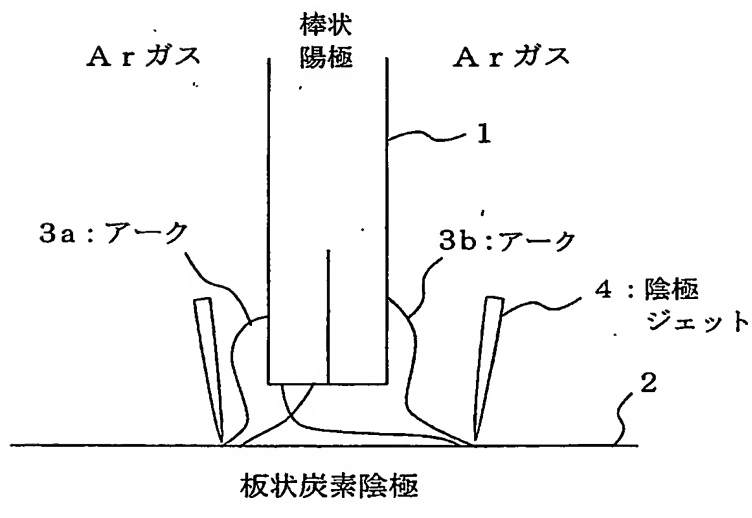
(a)



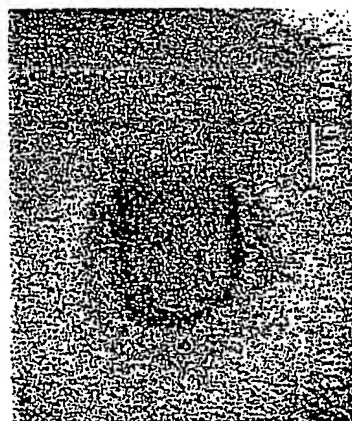
【図 3】



【図 4】



【図 5】



(a)



(b)



(c)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 密閉容器等を用いることなく、大気圧下・大気雰囲気中にてアーク放電法により多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを生成できるようにする。

【解決手段】 2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成するに際し、陽極電極に中空電極11を用い、中空電極11の内部11aからアーク放電部3に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるようにする。

【選択図】 図1

特願 2002-192749

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004123]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

氏 名

日本鋼管株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

氏 名

JFEエンジニアリング株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**